







Process for obtaining a filler-polymer composition and product obtained

Publication number: FR2588008 (A1)	Also published as:
Publication date: 1987-04-03	 FR2588008 (B1)
Inventor(s): MACHURAT JEAN	 BR8604944 (A)
Applicant(s): RHONE-POULENC CHIM BASE (FR)	 AR244738 (A1)
Classification:	Cited documents:
- International: C08F6/22; C08J3/21; C08F6/00; C08J3/20; (IPC1-7): C08K3/00; C08K3/38; C08L9/10; C08F6/22	 GB2084469 (A)
- European: C08F6/22; C08J3/21D	 FR2087811 (A6)
Application number: FR19650014325 19650927	 FR2353486 (A1)
Priority number(s): FR19650014325 19650927	

Abstract of FR 2588008 (A1)

A process for obtaining a filler-polymer composition. This process is characterised in that the absorption of water from a latex emulsion is carried out using the filler, so as to give rise to at least partial coagulation of the latex polymer, by dehydration of the latter, and the product obtained is then dried.

Data supplied from the esp@cenet database --- Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : **2 588 008**
(à utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **85 14328**

(51) Int Cl^a : C 08 L 9/10; C 08 F 6/22 // C 08 K 3/00, 3/36.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 27 septembre 1985.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : Société dite : RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE. — FR.

(72) Inventeur(s) : Jean Machuret.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOP s Brevets n° 14 du 3 avril 1987.

(50) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Philippe Dubruc.

(54) Procédé d'obtention d'une composition charge-polymère et produit obtenu.

(57) L'invention concerne un procédé d'obtention d'une composition charge-polymère.

Ce procédé est caractérisé par le fait que l'on réalise l'absorption de l'eau d'une émulsion de latex par la charge, de sorte à provoquer la coagulation au moins partielle du polymère du latex, par déshydratation de ce dernier, puis on sèche le produit obtenu.

FR 2 588 008 - A1

PROCÉDE D'OBTENTION D'UNE COMPOSITION CHARGE - POLYMERE
ET PRODUIT OBTENU

La présente invention a trait à un procédé pour l'obtention d'une composition charge - polymère ou copolymère à partir du latex correspondant, ainsi qu'au produit obtenu.

On sait que, depuis longtemps, on a cherché à réaliser des mélanges charge - polymère ou copolymère et, en particulier, charge - caoutchouc naturel ou synthétique, directement à partir du latex correspondant.

Deux voies ont été ainsi explorées, l'une selon laquelle la charge est apportée sous forme sèche telle que pulvérulente et l'autre selon laquelle la charge est amenée sous forme d'une suspension.

On s'est malheureusement heurté à un certain nombre de difficultés, dont les unes tiennent au procédé d'obtention de ces mélanges et les autres à la mise en oeuvre et application des produits obtenus. De manière non exhaustive, on peut dire que dans la première catégorie, une difficulté réside dans la coagulation de l'émulsion de latex.

Ainsi, dans le FR 2 532 320, afin d'éviter une coagulation prématurée du latex au moment de son addition, le pH de la dispersion de silice dans l'eau est avantageusement ajusté à une valeur comprise entre 7 et 9,5, après quoi la coagulation du latex est provoquée à un pH de 3 à 4,5.

On conçoit qu'un tel type de procédé est compliqué. Par ailleurs, il s'avère limité dans la quantité de silice apportée par rapport à l'élastomère. La littérature fait aussi état de procédés selon lesquels la silice est amenée sous forme pulvérulente, donc sèche. Ainsi, dans la GB 1 503 066, on ajoute un latex de caoutchouc à un lit agité de silice hydrophobe.

Malheureusement, selon un tel procédé :

- on est obligé d'améliorer la fluidité du mélange en faisant appel à des silices hydrophobes, à l'exclusion des silices précipitées courantes,

- on doit pratiquement se contenter d'une faible quantité de silice.

Or maintenant, on a trouvé un procédé facile à mettre en oeuvre, permettant d'obtenir des compositions charge - polymère et en particulier des compositions charge - élastomère (caoutchouc) qui peuvent présenter un taux de charge élevé par rapport à l'élastomère.

Le procédé selon l'invention consiste à "imprégner" la charge amenée avec au moins une émulsion de latex, et se caractérise par le fait que l'on réalise l'absorption de l'eau d'une émulsion de latex par la charge, de sorte à provoquer la coagulation, au moins partielle, du polymère du latex, par déshydratation de celui-ci. Ensuite on sèche le produit obtenu par tout moyen connu, tel que séchage en étuve par lit fluidisé, sécheur rotatif... Cette opération de séchage a pour but d'extraire l'eau amenée par le latex et le cas échéant d'achever la coagulation du latex.

Au sens de la présente invention, on entendra par charge une charge ou un mélange de charges minérales (ou organiques) telles que :

- silices précipitées,
- silices pyrogénées,
- silices naturelles,
- noirs de carbone,
- kaolins,
- talcs,
- carbonates de calcium (naturels ou synthétiques).

Une partie de la charge peut également être amenée sous forme d'un gâteau, notamment dans le cas de la silice précipitée, ledit gâteau résultant de la filtration d'une suspension de silice.

Toujours au sens de la présente invention, par latex, on entend un latex de polymère ou copolymère et leurs mélanges éventuels.

Ceux-ci peuvent notamment comprendre :

- des latex de copolymère styrène-butadiène,
- des latex de polyisoprène (caoutchouc naturel par exemple),
- des latex fonctionnalisés tels que carboxylés.

Ces latex sont amenés sous forme d'émulsion. Eventuellement, on ajoutera également une faible quantité d'un agent basique tel que

de l'ammoniaque pour prévenir la coagulation prématurée (cas des latex de caoutchoucs naturels par exemple).

La teneur en solide est variable selon le latex.

Les quantités respectives de charge et de latex dépendent notamment :

- du nombre et de la nature des charges,
- du nombre et de la nature des polymères,
- et notamment des caractéristiques physico-chimiques des charges et des polymères mis en oeuvre telles que :
 - . surface spécifique de la charge,
 - . capacité d'absorption de la charge,
 - . concentration du polymère dans le latex.

Ainsi, de manière inattendue, l'invention permet d'obtenir une composition en faisant échec à un préjugé qui existe depuis longtemps concernant les mélanges-maîtres ou comélanges. Préjugé selon lequel on doit successivement, et non pas conjointement, dans un premier temps, réaliser le mélange latex - charge (telle que silice), puis, dans un deuxième temps, coaguler le latex, notamment en abaissant le pH.

Il appartient, selon la présente invention, à l'homme de l'art, de vérifier simplement que la quantité de charge apportée, compte-tenu des caractéristiques de la charge, est suffisante pour provoquer la coagulation du latex.

La mise en oeuvre du procédé de l'invention peut se faire avec tout type de mélangeur ou malaxeur permettant la rupture de la masse qui se forme lors de l'opération de mélange et sa réduction à l'état pulvérulent, de semoule, de granulés, de masse compacte.

Une telle opération se fait généralement en discontinu, mais on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en la réalisant en continu.

La souplesse du procédé et sa simplicité facilitent l'incorporation d'additifs tels que :

- triéthanolamine,
- diéthylène glycol,
- polyéthylène glycol,
- silane, etc...,
- des plastifiants, activateurs, huiles, acides gras, etc...

L'invention permet, en particulier, d'ajuster la composition en fonction d'objectifs techniques et économiques tels que :

- l'amélioration de caractéristiques données,
- la réduction des coûts de transformation.

L'invention permet notamment l'accès à des produits nouveaux qui font partie de l'invention, renfermant une charge et un latex de polymère au sens de l'invention et qui se caractérisent par le fait que le rapport pondéral charge / polymère dans la composition est au moins égal à 1 et, de préférence, compris entre 1,2 et 5. La charge est en particulier constituée par une silice précipitée.

On sait que, jusqu'au jour de l'invention, un facteur limitant dans le cas des mélanges-maîtres, ou comélanges, résidait dans le fait d'incorporer un taux élevé de silice précipitée dans les comélanges ou mélanges maîtres.

Une autre difficulté, notamment dans le cas de la silice précipitée, résidait dans la difficulté à mettre convenablement en oeuvre des comélanges ou des mélanges maîtres dont la concentration en charge était élevée.

On a observé que, plus la concentration en silice précipitée du mélange-maître ou comélange était élevée, plus ce mélange maître ou co-mélange présentait une cohésion importante probablement due à la structure secondaire élevée de la silice, et donc du réseau dans lequel elle forme dans le polymère. Il convient de rappeler que cette structure secondaire de la silice est plus ou moins détruite momentanément lors des opérations de malaxage. Cette destruction devient de plus en plus difficile lorsque la concentration et / ou le temps de contact augmente, jusqu'à pouvoir devenir impossible à réaliser. Par suite, il était difficile de diluer le comélange d'une façon homogène par des ajouts de polymère. Ce qui veut dire que le comélange se comportait comme une phase étrangère et autonome au sein d'un milieu de polymère.

On obtenait, non plus de la charge répartie dans le caoutchouc de la formulation, mais un comélange charge - polymère dans le polymère de la formulation.

Ceci se traduisait à l'évidence sur les propriétés du vulcanisé final.

On additionne, par gravité, le latex qui a été préalablement introduit dans un bac en charge. .

Lorsqu'on utilise plusieurs latex, ceux-ci peuvent être introduits simultanément ou successivement.

Lorsque la totalité du latex est additionnée, on laisse tourner les sacs une à deux minutes pour terminer l'affinage.

On procède ensuite à la vidange du produit obtenu hydraté qui se présente selon les cas sous forme de semoule plus ou moins fine, ou sous forme de granulés ou encore sous forme de pâte.

Après vidange, ce produit est séché dans une étuve jusqu'à ce que le taux d'humidité soit de l'ordre de 4 à 10 % par rapport à la silice, ce qui correspond à un taux d'eau totale (humidité libre + eau de constitution) de 7 à 14 % par rapport à la silice.

Composition préparée

- Caractéristiques des composants

- Latex Copolymère Styréne Butadiène :

. Latex SBR 1509	(Extrait sec.....	= 25 %
	(Eau.....	= 75 %
. Latex SBR 1502	(Extrait sec	= 25 %
	(Eau.....	= 75 %

- Latex Polyisoprène (caoutchouc naturel) :

. Latex polyisoprène	(Extrait sec.....	= 62 %
	(Eau.....	= 38 %

- Charge :

Dans les exemples suivants, la charge est constituée par une silice de précipitation de surface BET = $175 \text{ m}^2/\text{g}$, de surface CTAB sensiblement égale à la surface de cette silice et, sauf indication contraire, sous forme pulvérulente.

- Noir de carbone : Type N220

- Silane : Organosilane Polysulfure

EXEMPLE N° 1

Silice précipitée : 100
 copolymère Styrène Butadiène : 100 (exprimé en sec)
 Rapport silice/caoutchouc : 1

Constituants mis en oeuvre :

Silice..... 250 + 250,0 silice

Latex SBR 1509..... 1 000 + $\left\{ \begin{array}{l} 250,0 \text{ copolymère} \\ 750,0 \text{ eau} \end{array} \right.$

EXEMPLE N°2

Silice précipitée : 150
 copolymère Styrène Butadiène : 100 (exprimé en sec)
 Rapport silice/caoutchouc : 1,5

Constituants mis en oeuvre :

Silice..... 250 + 250,0 silice

Latex SBR 1509..... 666 + $\left\{ \begin{array}{l} 166,0 \text{ copolymère} \\ 500,0 \text{ eau} \end{array} \right.$

EXEMPLE N° 3

Silice précipitée : 150
 copolymère Styrène Butadiène : 100 (exprimé en sec)
 Rapport silice/caoutchouc : 1,5

Constituants mis en oeuvre :

Silice..... 250 + 250 silice

Latex SBR 1502..... 666 + $\left\{ \begin{array}{l} 166,0 \text{ copolymère} \\ 500,0 \text{ eau} \end{array} \right.$

EXEMPLE N° 4

Silice précipitée : 175
 copolymère Styrène Butadiène : 100 (exprimé en sec)
 Rapport silice/caoutchouc : 1,75

Constituants mis en oeuvre :

Silice..... 250 + 250 silice

Latex SBR 1509... 571 + $\left\{ \begin{array}{l} 142,5 \text{ copolymère} + 142,5 \text{ copolymère} \\ 428,5 \text{ eau} \end{array} \right.$

Eau..... 40 + 40,0 eau $\left. \vphantom{\begin{array}{l} 142,5 \text{ copolymère} \\ 428,5 \text{ eau} \end{array}} \right\} + 468,5 \text{ eau}$

EXEMPLE N° 5

Silice précipitée : 180
 copolymère Styrène Butadiène : 100 (exprimé en sec)
 Rapport silice/caoutchouc : 1,8

Constituants mis en oeuvre :

Silice.....	193,5 + 193,5	silice	} + 225,0
Gâteau de silice délitée	150,0 +	$\left\{ \begin{array}{l} 31,5 \text{ silice} \\ 118,5 \text{ eau} \end{array} \right\}$	} + 493,5
Latex SBR 1509.....	500,0 +	$\left\{ \begin{array}{l} 375,0 \text{ eau} \\ 125,0 \text{ copolymère} \end{array} \right\}$	

EXEMPLE N° 6

Silice précipitée : 200
 copolymère Styrene Butadiène : 100 (exprimé en sec)
 Rapport silice/caoutchouc : 2,0

Constituants mis en oeuvre :

Silice.....	250	+	250	silice		
Latex SBR 1509...	500	+	$\left\{ \begin{array}{l} 125 \text{ copolymère} \\ 375 \text{ eau} \end{array} \right\}$	+	125	
Eau.....	100	+	100	eau	+	4/5 eau

EXEMPLE N° 7

Silice : 175 Polymère Styrene Butadiène : 100 (exprimé en sec)
 Rapport silice / caoutchouc sec : 1,75

Constituants mis en oeuvre :

Silice.....	250,00	→	250	silice
Eau.....	40,00			
Silane (1)...	5,00	→		
Latex de SBR 1509	571,0	→		

mis en émulsion
sous agitation

468,25 eau
 5,0 silane
 142,75 polymère
 428,25 eau

(1) 2 % par rapport à la silice

EXEMPLE N° 8

Silice 100, Polymère Polyisoprène : 100 (exprimé en sec)

Rapport silice / caoutchouc sec = 1,0

Constituants mis en oeuvre :

Silice.....	250	→	250	silice
Eau.....	295 + (NH ₄ OH)pH > 8,5	→	295	eau
Latex caoutchouc naturel	405	→		

250 polymère
 155 eau

250 polymère
 450 eau

EXEMPLE N° 9

Silice : 100

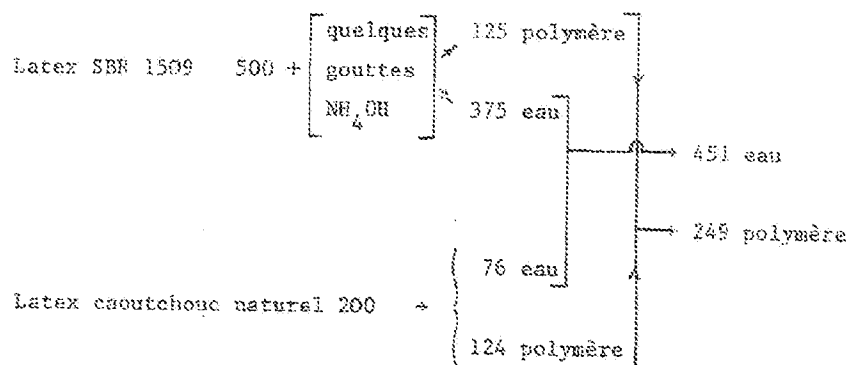
Polymères (Styrène Butadiène 50) - (Polyisoprène (NR) 50) :

100 (exprimé en sec)

Rapport silice / caoutchouc sec : 1

Constituants mis en oeuvre :

Silice....	250	+	250 silice
------------	-----	---	------------

EXEMPLE N° 10

Silice : 100

Polymère (Styrène Butadiène : 50) - (Polyisoprène, NR : 50) :

100 (exprimé en sec)

Rapport silice / caoutchouc sec = 1

Constituants mis en oeuvre :

Silice....	250	[+ NH ₄ OH quelques gouttes pour pH > 8,5]	= 250 silice
Eau.....	10		

Latex caoutchouc naturel	200	{ eau 76 polymère 124 }	→ 451 eau
Latex polymère SBR 1509	500	{ eau 375 polymère 125 }	→ 249 polymère

Remarque : les compositions 9 et 10 sont globalement identiques.

Cependant, dans la composition 9, on additionne en premier le latex SBR et en second le latex NR. Dans la composition 10, on procède inversement en additionnant en premier le latex NR et en second le latex SBR.

EXEMPLE N° 11

Silice : 125 Polymère Styrene Butadiène :
Noir de carbone : 50 100 (exprimé en sec)

Rapport charge / caoutchouc = 1,75

.....Constituants mis en oeuvre :

Silice.....	178,50	{	→ 250,0 charge
Noir de carbone.....	71,50		
Latex SBR 1509.....	571,00	{	→ 142,50 copolymère 428,50 eau

EXEMPLE N° 12

Noir de Carbone : 200

Polymère Styrène Butadiène : 100 (exprimé en sec)

Rapport Noir de Carbone / caoutchouc sec = 2

Constituants mis en oeuvre :

Noir de carbone.... 250 + 250 noir de carbone

Latex SBR 1509..... 500 +

125 polymère

375 eau

Les exemples suivants ont pour but de montrer l'influence du taux de charge dans la composition. Ils sont réalisés comme dans les exemples précédents en mettant en oeuvre un latex SBR 1509.

EXEMPLE N° 13

Silice : 200

Copolymère Styrène Butadiène : 100 (exprimé en sec)

Rapport silice / caoutchouc sec = 2

Constituants mis en oeuvre :

Silice..... 250 +

250 silice

Latex..... 500 +

125 copolymère + 125 copolymère

375 eau

+ 490 eau

Eau..... 115

115 eau

EXEMPLE N° 14

Silice : 250

Copolymère styrène butadiène : 100 (exprimé en sec)

Rapport silice / caoutchouc sec = 2,5

Constituants mis en oeuvre :

Silice.....	250	+		250 silice
Latex.....	400	→	$\left\{ \begin{array}{l} 100 \text{ copolymère} \\ 300 \text{ eau} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} + 100 \text{ copolymère} \\ + 490 \text{ eau} \end{array} \right\}$
Eau.....	190	→	190 eau	

EXEMPLE N° 15

Silice précipitée : 300

Copolymère styrène butadiène : 100 (exprimé en sec)

Rapport silice / caoutchouc sec = 3,0

Constituants mis en oeuvre :

Silice.....	300	+		300 silice
Latex.....	400	→	$\left\{ \begin{array}{l} 100 \text{ copolymère} \\ 300 \text{ eau} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} + 100 \text{ copolymère} \\ + 585 \text{ eau} \end{array} \right\}$
Eau.....	285	→	285 eau	

CARACTERISTIQUES DES COMPOSITIONS

Elles se présentent, selon les conditions de mise en oeuvre, sous la forme pulvérulente ou granulée (compactées).

Elles peuvent être également sous forme de masses compactées.

Dans tous les cas, elles sont non poussiérantes et insensibles à l'attrition.

La densité apparente des compositions 1 à 17 (0,3 à 0,6), telles ou compactées, est considérablement plus élevée que la densité apparente de la charge pulvérulente mise en oeuvre (0,15). (Voir Tableau Z).

Par ailleurs, on n'observe pas de perte de silice. Il y a donc là un avantage supplémentaire par rapport au procédé qui consiste à faire un mélange en milieu dilué qui entraîne fréquemment une perte de silice.

TABLEAU I

EXEMPLES	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5	N° 6	N° 7	N° 8
Densité apparente de la composition	0,33	0,39	0,38	0,39	0,34	0,34	0,35	0,30
Densité apparente de la composition compactée	0,60	0,55	0,52	0,53	0,52	0,51	0,52	0,49
Ratio charge / polymère mis en oeuvre	1,0	1,5	1,5	1,75	1,8	2,0	1,75	1,0
Ratio charge / polymère expérimental	0,99	1,52	1,47	1,77	1,77	1,99	1,76	1,01
Humidité % sur composition telle (silice + latex)	3,4	3,9	3,8	4	3,9	4,4	4,7	3,5
Humidité % sur silice anhydre	7,6	7,1	7,05	6,9	6,7	7,3	8,1	7,7
Eau totale % sur silice anhydre (eau libre + eau de constitution)	11,1	12,1	10,55	12,6	10,2	10,8	11,6	11,2

TABLEAU I (suite)

EXEMPLES	N° 9	N°10	N°11	N°12	N°13	N°14	N°15	N°16	N°17
Densité apparente de la composition	0,33	0,36	0,35	0,36	0,33	0,31	0,31	0,30	0,30
Densité apparente de la composition compactée	0,58	0,40	0,56	0,66	0,53	0,53	0,46	0,42	0,40
Ratio charge / polymère mis en oeuvre	1,0	1,0	1,75	2,0	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Ratio charge / polymère expérimental	1,0	0,99	1,76	2,01	1,99	2,52	3,04	3,47	3,94
Humidité % sur composition telle (silice + latex)	4,6	4,8	3,6	3	3,2	4,3	4,7	3,3	3,0
Humidité % sur silice anhydre	9,5	9,1	8,8	-	5,14	6,5	6,8	4,54	4,0
Eau totale % sur silice anhydre (eau libre + eau de constitution)	13,0	12,6	13,2	-	8,75	10,15	10,4	8,2	7,6

Afin de mettre en évidence l'intérêt des compositions selon l'invention on a réalisé des essais en mélange caoutchouc, la mise en oeuvre a été réalisée dans un malaxeur interne Banbury de 1 litre, puis repris au malaxeur à cylindres.

Les propriétés des vulcanisats sont appréciées selon les tests suivants :

EXEMPLES 1 A 7

- Latex SBR 1509,
- Ratio silice / polymère 2 à 4,
- Formulation de base : 100 de polymère et 50 de silice. Pour l'établissement de la formule, la composition est diluée comme indiqué dans le tableau par les ajouts nécessaires de SBR.

FORMULE DE BASE

SBR 1509 ou 1502	100,00
SILICE	50,00
POLYETHYLENEGLYCOL (PEG 4000)	3,00
OXYDE DE ZINC	3,00
ACIDE STEARIQUE	3,00
(*) PERMANAX® OD® (antioxygène)	1,50
VULCAPOR® MBTS® (1)	0,75
VULCAPOR® DOTG® (2)	1,50
SOUFRE	2,20

(*) = octyldiphénylamine

(1) = disulfure de benzothiazyle.

(2) = N,N'-di-o-octolyguanidine

TESTS MECANQUES. STATIQUES ET DYNAMIQUES1. Rhéomètre MONSANTO (ASTM D 2084)

Mesure les propriétés rhéologiques du mélange durant la vulcanisation.

- Couple minimal (Cm) : consistance du mélange non vulcanisé (mélange "cru") à la température de l'essai.
- Couple maximal (CM) : consistance du mélange après réticulation.
- Δ Couples : CM - Cm est en relation avec le taux de réticulation.
- Précocité : temps nécessaire pour démarrer la réticulation à la température de l'essai.
- Indice : en relation avec la vitesse de vulcanisation (temps optimum - précocité).

$$\text{- Temps optimum : } X = \frac{(CM - Cm) \times 90}{100} + Cm$$

Couple X	Y minutes = Temps Optimum
(ordonnée)	(abscisse)

Ces propriétés sont en particulier décrites dans l'Encyclopedia of Polymer Science and Technology volume 12 page 265 (Interscience Publishers - John Wiley and Sons, Inc.)

2. Propriétés statiques

Sont celles qui sont mesurées selon les normes :

a) - ASTM D 412-51 T

Résistance rupture MPa

Allongement %

Module MPa

b) - ASTM D 2240-75

Dureté Shore A

c) NF T 47 - 126

Déchirement pantalon kN/m

d) - DIN 53516

Abrasion (résistance à l')

3. Propriétés dynamiques

ASTM D 623-67

Flexomètre Goodrich

Cet appareil permet de soumettre un vulcanisat à des déformations alternées et de déterminer sa tenue à la fatigue.

a) - déformation rémanente : pourcentage de déformation résiduaire après essai dynamique.

Δ compression dynamique (CDF - CDO) évolution de la compression dynamique ; elle est en relation avec la tenue de la fatigue.

b) - compression dynamique : pourcentage de déformation durant l'essai.

CDO : compression dynamique en début d'essai.

CDF : compression dynamique en fin d'essai.

$\Delta CD = CDF - CDO$ évolution de la compression dynamique qui est en relation avec la tenue à la fatigue.

c) - ΔT coeur : Δ entre la température au coeur de l'éprouvette et la température de la chambre.

d) - conditions des essais :

, charge 106 N, déflexion 22,2 %, fréquence 21,4 Hz ;

, température de la chambre = 50° C.

Les résultats sont résumés au Tableau II.

TABLEAU II

RAPPORT CHARGE/POLYMERE DE LA COMPOSITION	1	1,5	1,5	1,75	1,80	2,0	1,75	
EXEMPLE N°	1	2	3	4	5	6	7	MEL. de Ref.
QUANTITE MISE EN OEUVRE	100,0	83,3	83,3	78,5	77,5	75,0	79,5	
COMPOSANTS								
→ SILICE	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	-
→ SILANE	-	-	-	-	-	-	1,0	-
→ SBR 1509	50,0	33,3	-	28,5	27,5	25,0	28,5	-
→ SBR 1502	-	-	33,3	-	-	-	-	-
COMPLEMENT FORMULE	50,0	66,7	-	71,5	72,5	75,0	71,5	100
SBR 1509	-	-	66,7	-	-	-	-	-
SBR 1502	-	-	-	-	-	-	-	50
SILICE	-	-	-	-	-	-	-	-
RHEOMETRE 150° C								
Couple Mini	13	13,5	14,0	13,5	13	13,5	13	13
Δ Couples	86	87	86,5	84	87	85	92	85,0
Précocité (T + 2)	3mn30s	3mn20s	3mn15s	3mn30s	3mn20s	3mn15s	3mn45s	3mn30s
Temps Optimum (T 90)	11mn45s	11mn50s	11mn30s	11mn55s	11mn30s	11mn30s	13mn00s	12mn30s
PROPRIETES MECANIQUES								
Résistance rupture MPa	19,8	19,7	20,2	18,9	19,1	18,7	21,2	18,2
Module 300 % MPa	4,6	4,7	4,9	4,5	4,7	4,5	6,5	3,7
Allongement %	695	699	685	695	688	697	610	710
Durété Shore "A"	71	70	72	71	70	69	71	70
Perte par Abrasion DIN	158	161	159	162	160	158	130	160
Déchirement Pantalon KN/m	20	21	22	19	21	19	21	19
FLEXOMETRE GODRICH								
Δ Compression Dynamique %	6,5	6,6	6,8	6,9	6,6	6,6	2,5	6,2
Déformation Rémanente %	6,4	6,5	6,9	6,4	6,7	6,8	4,5	6,8
Echauffement Coeur 0° C (ΔT coeur)	115	116	118	113	117	117	95	118

23 00 00 00 00

les compositions n° 1, n° 2, n° 4, n° 5 et n° 6 qui se différencient par la concentration en silice (rapport silice / polymère 1 à 3) conduisent, lorsqu'ils sont ramenés à une même base (50 de silice pour 100 de polymère), à des vulcanisats dont les caractéristiques sont semblables à celles de la référence ; toutefois, le niveau des modules à 300 % est plus élevé.

Par ailleurs, le fait d'apporter une partie de la silice sous forme de gâteau délité (composition n° 5) ne modifie pas les caractéristiques. La composition n° 3 conduit à une résistance rupture plus élevée, c'est la conséquence normale de l'utilisation d'un SBR 1502 à la place d'un SBR 1509.

Composition n° 7 : la présence de silane (2 % par rapport à la silice) entraîne les émoulinations habituelles : résistance rupture (15 %), module (40 %), résistance à l'abrasion (20 %) et échauffement (environ 20° C).

EXEMPLES 8, 9 ET 10

- Latex NR et SBR,
- Ratio Silice Polymère 1,
- Formulation de base :
 - . n° 8 : NR 100, silice 40,
 - . n° 9 et 10 : NR 50, SBR 50, silice 40,
 - . n° 9 : on additionne en premier le latex SBR et ensuite le latex NR,
 - . n° 10 : on additionne en premier le latex NR et ensuite le latex SBR.

FORMULATION DE BASE

	(A)	(B)
SBR 1509	-	50,00
Cacoutchouc naturel (NR)	100,00	50,00
SILICE	40,00	40,00
ACIDE STEARIQUE	1,50	1,50
OXYDE DE ZINC	4,00	4,00
ANTIOXYGENE IPPD (1)	2,00	2,00
SOUFRE (2)	1,90	2,20
VULCAPOR CBS	3,30	3,20

Les résultats sont exprimés au Tableau III.

- (1) N-isopropyl-N'-phényl-paraphénylènediamine
 (2) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl

ANALYSE DES RESULTATS

La composition n° 8 d'une part, et les compositions n° 9 et n° 10 d'autre part ne se différencient pas sensiblement de leurs références respectives "A" et "B".

Dans tous les cas, les caractéristiques statiques et dynamiques des compositions et de leurs références sont très voisines.

EXEMPLES N° 11 ET N° 12

- Latex SER,
- Ratio charge / polymère 1,75 et 2,0,
- Charge : silice et (ou) noir de carbone,
- Formule de base :
 - . N° 11 : SER 100
silice 26,5
Noir de carbone 11,5
 - . N° 12 : SER 100
noir de carbone 40

FORMULATION DE BASE

<u>Référence</u>	<u>"C"</u>	<u>"D"</u>
SBR 1509	100,00	100,00
Noir de carbone N 220	11,5	40,00
SILICE	28,5	-
ACIDE STEARIQUE	1,5	1,5
OXYDE DE ZINC	4,0	4,0
ANTIOXYGENE OD (1)	2,0	2,0
SOUFRE	2,25	1,7
VULCAFOR CBS (2)	2,75	1,9

(i) Octyldiphenylamine

(Z) N-cyclohexyl-2-benzothiazil

TABLEAU IV

RAPPORT CHARGE / POLYMER DE LA COMPOSITION		~	1,75	~	2,00
COMPOSITIONS	EXEMPLE N°	Ref. "C"	N° 11	Ref. "p"	N° 12
	QUANTITE MISE EN OEUVRE	~	62,70	~	60,00
	Silice COMPOSANTS Noir de carbone SBR 1509	~ ~ ~	28,5 11,5 22,7	~ ~ ~	~ 40,00 20,00
COMPLEMENT FORMULE		100,00 28,5 11,5	77,3 ~ ~	100,00 ~ 40,00	80,00 ~ ~
RHEOMETRE 150° C		12,5 83,0 11mn20s 27mn30s	13,5 89,0 10mn45s 25mn30s	11 76 10mn00s 23mn00s	12 79 10mn10s 24mn00s
PROPRIETES MECANIQUES		18,7 7,6 460 66 132 6,0	18,4 8,0 440 68 128 7,0	25,5 16,0 440 66 98 6,0	24,1 15,9 410 66 104 6,0
FLEXOMETRE GOODRICH		1,6 2,5 101	1,7 2,2 97	0 1,5 79	0 1,3 81
		Δ Compression Dynamique % Déformation Rémanente % Echauffement Cœur 0° C			

00000000

EXEMPLES 12 A 17

La formulation de base est la même qu'aux exemples 1 à 7 en utilisant le SBR 1509.

TABLEAU V

RAPPORT CHARGE / POLYMERE DE LA COMPOSITION		2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
COMPOSITIONS CHANGEMENT - REMPLACEMENT	EXEMPLE N°	13	14	15	16	17
	QUANTITE MISE EN ŒUVRE	75	70	66,6	64,5	62,5
	COMPOSANTS	50,0 25,0	50,0 20,0	50,0 16,6	50,0 14,5	50,0 12,5
	SILICE SBR 1509					
COMPLEMENT FORMULE		100 50	80	83,3	85,5	87,5
SBR 1509 SILICE		75	80	83,3	85,5	87,5
RHEOMETRE 150° C						
Couple mini		23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
Δ Couples		64,0	65,0	66,0	65,5	66,0
Précocité (T + 2)		3mn20s	3mn25s	3mn15s	3mn15s	3mn15s
Temps Optimum (T 90)		11mn15s	10mn45s	10mn30s	11mn15s	11mn00s
PROPRIETES MECANIQUES						
Résistance rupture MPa		19,8	19,9	19,2	19,6	20,1
Module 300 % MPa		5,0	5,1	4,8	5,2	5,1
Allongement %		640	630	630	625	635
Dureté Shore A		73	72	73	73	72
Abrasion DIN (perte)		156	153	157	153	150
Déchirement Pentalon KN / m		22,5	22,2	21,7	20,1	21,5
FLEXOMETRE GOODRICH						
Δ Compression Dynamique %		5,5	6,5	5,5	6,2	5,8
Déformation Rémanente %		8,5	6,8	7,2	6,8	7,2
Echauffement Cœur 0° C		120	115	116	116	118

Les compositions n° 13 à n° 18 étudiées se différencient par la concentration en silice (rapport R : silice / polymère : 2 à 4). Lorsqu'ils sont ramenés à une base identique à celle de la référence (silice 50, polymère 100), les vulcanisats ont des caractéristiques semblables.

Il faut remarquer que même lorsque le rapport silice / latex est égal à 4, on ne note pas de problème de dispersion desdites compositions, ce qui est un résultat surprenant.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention d'une composition charge - polymère caractérisé par le fait que l'on réalise l'absorption de l'eau d'une émulsion de latex par la charge, de sorte à provoquer la coagulation au moins partielle du polymère du latex, par déshydratation de ce dernier, puis on sèche le produit obtenu.
2. Procédé d'obtention d'une composition charge - polymère selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la charge est constituée par une charge ou un mélange de charges du groupe des :
 - silices précipitées,
 - silices pyrogénées,
 - silices naturelles,
 - noirs de carbone,
 - kaolins,
 - talcs,
 - carbonates de calcium.
3. Procédé d'obtention d'une composition charge - polymère selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'une partie de la charge est apportée sous forme d'un gâteau provenant de la filtration d'une silice précipitée.
4. Procédé d'obtention d'une composition charge - polymère selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le ou les latex mis en oeuvre sont du groupe des :
 - latex de copolymère styrène-butadiène,
 - latex de polyisoprène,
 - latex fonctionnalisés.
5. Composition charge - polymère à base de silice précipitée présentant une bonne aptitude à être diluée dans un milieu polymère caractérisée par le fait qu'elle renferme un taux d'au moins 1 partie en poids de silice précipitée par partie de polymère.
6. Composition charge - polymère selon la revendication 5, caractérisée par le fait qu'elle renferme de 1 à 5 parties en poids de silice pour une partie en poids de polymère.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait qu'elle présente un taux d'humidité de 4 à 10 % par rapport à la silice.
8. Composition charge - polymère selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisée par le fait qu'elle présente une densité apparente comprise entre 0,3 et 0,7.
9. Composition charge - polymère selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisée par le fait que la silice précipitée présente une surface spécifique BET compris entre 50 et 350 m^2 / g .
10. Composition charge - polymère selon l'une des revendications 5 à 9, caractérisée par le fait que la silice précipitée présente un rapport surface BET / surface CTAB compris entre 1 et 1,2.